

[First Hit](#)    [Previous Doc](#)    [Next Doc](#)    [Go to Doc#](#)

**End of Result Set**

[Generate Collection](#) [Print](#)

L1: Entry 1 of 1

File: DWPI

Mar 12, 1997

DERWENT-ACC-NO: 1997-158217

DERWENT-WEEK: 199715

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Comb form microelectrode cell - for electrochemical analysis of small quantities of materials in solid or highly viscous liquid states

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
NIPPON DENSHIN DENWA KK	NITE

PRIORITY-DATA: 1988JP-0168972 (July 8, 1988)

[Search Selected](#) [Search ALL](#) [Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 2590004 B2</a>	March 12, 1997		007	G01N027/416
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 02019758 A</a>	January 23, 1990		000	G01N027/416

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 2590004B2	July 8, 1988	1988JP-0168972	
JP 2590004B2		JP 2019758	Previous Publ.
JP 02019758A	July 8, 1988	1988JP-0168972	

INT-CL (IPC): G01N 27/327; G01N 27/416

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2590004B

BASIC-ABSTRACT:

Comb form microelectrode cell comprises working electrode (1, 2), lead part (1-1, 2-1), reference and counter electrodes (3,4), insulating film (5), silicon substrate and oxide film (6), electrode pad (7) and pyrrole polymerisation film (9). The working-, reference- and counter-electrodes are all on the same substrate and the comb-form electrode is covered with oxidation-reduction products of catalysis.

USE - The microelectrode is used in electrochemistry.

ADVANTAGE - The microelectrode can be used to measure small quantities of a solid state or high viscosity soln. material. It is compact and may be used in many situations.

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-019758

(43)Date of publication of application : 23.01.1990

(51)Int.Cl. G01N 27/333  
G01N 27/416

(21)Application number : 63-168972 (71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>

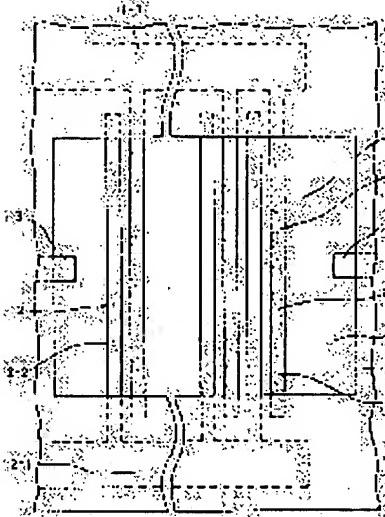
(22)Date of filing : 08.07.1988 (72)Inventor : MORITA MASAO  
NIWA OSAMU  
Tabei HISAO

## (54) COMB-SHAPED MODIFIED MICRO-ELECTRODE CELL AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To allow excellent electrochemical measurement by forming a pair of comb-shaped working electrodes meshed with each other, a reference electrode and a counter electrode on the same substrate and modifying at least either of the comb-shaped working electrodes with an oxidation-reduction type material having a catalytic effect.

CONSTITUTION: A pair of the comb-shaped electrodes 1, 2 meshed with each other, the reference electrode 3 and the counter electrode 4 are formed on the silicon substrate 6 with an oxide film. A lead wire is connected to an electrode part 1-2 of the electrode 1 and the substrate is immersed in an aq. soln. of glucose oxidase and pyrrole to effect an electrolytic polymn., by which a polymerized pyrrole film 9 contg. the glucose oxidase is deposited. The sensitivity is improved and the excellent electrochemical measurement is executed by forming the cell in such a manner.



### LEGAL STATUS

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

第2590004号

(45)発行日 平成9年(1997)3月12日

(24)登録日 平成8年(1996)12月5日

(51)Int.Cl.  
G 01 N 27/416  
27/327

識別記号

府内整理番号

F I

G 01 N 27/46  
27/30

技術表示箇所  
301Z  
353Z

請求項の数2(全7頁)

(21)出願番号 特願昭63-168972  
(22)出願日 昭和63年(1988)7月8日  
(65)公開番号 特開平2-19758  
(43)公開日 平成2年(1990)1月23日

(73)特許権者 99999999  
日本電信電話株式会社  
東京都新宿区西新宿3丁目19番2号  
(72)発明者 森田 雅夫  
東京都千代田区内幸町1丁目1番6号  
日本電信電話株式会社内  
(72)発明者 丹羽 修  
東京都千代田区内幸町1丁目1番6号  
日本電信電話株式会社内  
(72)発明者 田部井 久男  
東京都千代田区内幸町1丁目1番6号  
日本電信電話株式会社内  
(74)代理人 弁理士 山川 政樹 (外1名)

審査官 ▲高▼見 重雄

(54)【発明の名称】くし形修飾微小電極セルおよびその製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】かみ合った一対のくし形作用電極、参照電極、対向電極を同一基板上に備え、前記くし形作用電極のどちらか一方が触媒作用のある酸化還元性物質で修飾されていることを特徴とするくし形修飾微小電極セル。  
【請求項2】絶縁性の基板上に所定方法により電極部、リード部および接続パッドを形成して、かみ合った一対のくし形作用電極、参照電極、対向電極を形成し、ついでこれら電極の電極部および接続パッド部のみを残してそのリード部を絶縁膜で覆い、且つ前記参照電極を酸化還元性物質で覆い、前記くし形作用電極のどちらか一方を触媒作用のある酸化還元性物質で修飾することを特徴とするくし形修飾微小電極セルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

2

本発明は、かみ合った一対のくし形作用電極を備えたくし形修飾微小電極セルおよびその製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

水中、有機溶媒中、生体中などに含まれる、イオン、分子の定性あるいは定量分析の方法として電気化学的な測定方法が知られている。電気化学測定は通常、物質検出用の1本の作用電極、およびその対向電極、電位を規定するための基準となる参照物質を含む1本の参照電極の3電極をポテンシオスタットなどの測定機に接続して行う。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、この測定系は、溶液中のイオンや反応部位が直接電極と接することのできる分子などは直接検出できるが、タンパク質や酵素など反応部位が覆われて

いる分子の検出は困難である。また、物質によっては酸化還元電位が高く、通常の測定限界を越えてしまう場合がある。加えて、同じ酸化還元電位を持つ2種以上のイオンあるいは分子が混合している場合、これらを区別して同定することもできない。

これらの欠点を解消するために、電極表面に機能性の材料で修飾（被覆）する方法が知られている。すなわち、極めて低濃度のイオンや分子の検出・定量や特定分子の検出のために、酵素などの分子選択性を有する触媒で電極を修飾することが行われている。例えば、グルコース酸化酵素で修飾された電極を用いると、酵素はグルコースとのみ反応するため、生じた過酸化水素を電極で電気化学的に定量することにより、検体中のグルコースのみを定量することができる。ところが、この方法によると、電極表面が酵素膜で被覆されているため、生成した過酸化水素が電極表面へ到達しにくく、感度が低い、応答速度が遅いなどの問題がある。

また、酵素など、反応部位が直接電極と接触できない試料や酸化還元電位の高い試料の場合、メディエータと呼ばれる低分子の酸化還元活性物質を混合あるいは化学的に結合させ、これを電極上に固定化させ、試料の酸化還元を一旦メディエータで行い、メディエータが電極と反応することにより、目的物質の検出を行うという方法が取られている。しかし、この場合もメディエータが固体膜中にあるため、伝達速度が遅く、感度が低い、応答速度が遅いなどの問題がある。

さらに、チトクロムCなどの電子伝達系・エネルギー伝達系の酵素で電極を修飾し、エネルギー変換や電気化学的光合成を試みた場合、反応が何段階にもおよぶため、それぞれの段階に応じて電極電位を設定する必要があるが、1つの作用電極しか持たない系では、実現が困難である。

一方、微小領域の電気化学測定を行う手段として微小電極が用いられている。微小電極は生体計測用電極、バイオセンサなどへの応用が数多く提案されている。しかし、この多くはガラス細管中に金属ワイヤ、炭素繊維、金属塩化物等を封入して作製したもので、この場合、全く同じ電極形状のものを作製することは困難であり、得られる電気化学特性も電極形状によりそれぞれ異なるため、リング・ディスク電極のように電極形状、電極間距離が重要な要素となる測定セルを構成することができない。また、通常の3電極を用いた測定でも定性的なデータしか得られず、定量的なデータが必要な場合には前もって、電極を検定しておく必要があり、多大な測定時間を必要とする。また、測定により電極が汚染される等の理由により検定することができない場合には、定量的なデータを得ることが非常に困難である。

これに対し、微小電極を製作する方法として近年、リソグラフィ技術の応用が提案されている。この方法では、レジストを基板に塗布し、電極パターンを有する画

像マスクを重ね、露光、および現像した後、金属薄膜を蒸着法等により形成させた後、レジストを剥離させて、基板上に微小な電極を得ている。この方法では、任意の形状、一定の電極間距離を持つ微小電極を多量に再現性良く、基板上に作製することができるため、近接させた2本（一对）の作用電極を作製すれば、リング・ディスク電極と同様な測定が可能な電極対や、電気化学素子、センサのベース電極などへの応用が可能である。この微細電極作製法を応用して、これまでにミクロな電気化学トランジスタ（例えば、J.Phys.Chem. 89, 5133 (1985)）、くし形白金電極を利用した低分子、または高分子錯体の電気化学測定（Anal.Chem., 58, 601 (1986)）等が行われている。

しかしながら、これらの微細電極で電気化学測定用セルやセンサなどの電気化学素子を構成するためには、これら微細電極以外に参照電極や対向電極を別に必要とし、測定セル全体ではサイズが増加するため、微小領域における電気化学反応の測定ができない。また、作用電極である微細電極と外部において参照電極または対向電極との間の距離が増加するため、固体電解質等高抵抗な系の測定ではシャープな応答が得られにくいなどの問題がある。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明はこのような課題を解決するためになされたもので、かみ合った一对のくし形作用電極、参照電極、対向電極を同一基板上に形成し、くし形作用電極のどちらか一方を触媒作用のある酸化還元性物質で修飾するようにしたものである。

また、絶縁性の基板上に所定方法により電極部、リード部および接続パッド部を形成して、かみ合った一对のくし形作用電極、参照電極、対向電極を形成し、ついでこれら電極の電極部および接続パッド部のみを残してそのリード部を絶縁膜で覆い、且つ参照電極を酸化還元性物質で覆い、くし形作用電極のどちらか一方を触媒作用のある酸化還元性物質で修飾するようにしたものである。

#### 〔作用〕

したがってこの発明によれば、外部電極を用いることなく、従来の修飾電極より優れた電気化学測定を行うことが可能となる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明に係るくし形修飾微小電極セルおよびその製造方法を詳細に説明する。

まず、この発明の具体的な実施例の説明に入る前に、その概説について述べる。すなわち、本発明は、かみ合った一对のくし形作用電極を備えた電気化学測定用微小電極セルに関し、金属または半導体または半金属で形成された一对の近接したくし形作用電極、対向電極、参照電極を基板上に一体化し、くし形作用電極のどちらか一方を触媒作用のある酸化還元性物質で覆うことを特徴と

する。また、この電気化学測定用微小電極セルの製造方法として、表面あるいは全体が絶縁性の基板上に、リフトオフ法またはエッチング法により、金属または半導体または半金属の電極部、リード部、および接続パッド部を形成して、一对のくし形作用電極、参照電極、対向電極を形成し、ついでこれら電極の電極部および接続パッド部のみを残してリード部を絶縁膜で覆い、参照電極を酸化還元物質で被覆し、くし形作用電極のどちらか一方を触媒作用のある酸化還元性物質で覆うことを特徴とする。

表面あるいは全体が絶縁性の基板としては、酸化膜付きシリコン基板、石英板、酸化アルミニウム基板、ガラス基板、プラスチック基板などを挙げることができる。

電極用の金属としては、金、白金、銀、クロム、チタン、ステンレスなどを挙げることができる。電極用の半導体としては、p および n 型シリコン、p および n 型ゲルマニウム、硫化カドミウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、ガリウムリン、ガリウム砒素、インジウムリン、カドミムセレン、カドミウムテルル、二硫化モリブデン、セレン化タンクスチタン、二酸化銅、酸化スズ、酸化インジウム、インジウムスズ酸化物などを挙げができる。半金属としては、導電性カーボンを挙げができる。参照電極上の参照物質としては、銀、塩化銀、ポリビニルフェロセン等を挙げができる。絶縁膜としては、酸化シリコン、二酸化シリコン、塗化シリコン、シリコーン樹脂、ポリイミドおよびその誘導体、エポキシ樹脂、高分子熱硬化物などを挙げができる。

また、微小電極を作製する際には、基板上にレジストを塗布し、そこに電極のパターンを有する画像マスクを重ね、あるいは電子線などを用いて直接パターンを露光し、現像してパターンを基板上のレジストに転写した後、スパッタ、蒸着、CVD、塗布法により金属、半導体、または半金属薄膜を形成し、その後レジストを剥離する基板上に4電極からなる微細電気化学セルを得るリフトオフ法や、基板上にスパッタ、蒸着、CVD、塗布法により金属、半導体、または半金属薄膜を形成し、その上にレジストを塗布し、電極のパターンを有する画像マスクを重ね、あるいは電子線などを用いて直接パターンを露光し、現像してパターンをレジストに転写した後、これをマスクとして下地の金属、半導体、または半金属をエッチングすることにより、基板上に4電極からなる微細電気化学セルを得るエッチング法などを用いることができる。

参照電極を作製する際には、くし形作用電極以外の2本の電極のうち1本の電極上に支持物となる金属、有機酸化還元性高分子をメッキ、電解重合法により、形成して作製する。

くし形作用電極のどちらか一方を触媒作用のある酸化還元性物質で覆う方法として、この物質にビニル基など

の電解重合を起こす官能基を導入し、これをテトラエチルバーコロレートなどの支持電解質と共にアセトニトリルなどの適当な溶媒に溶解し、これにくし形作用電極と白金などの対極を浸漬したのち、くし形作用電極に電圧を印加することにより、くし形作用電極上に電解重合させる方法が挙げられる。また、触媒作用のある酸化還元性物質をピロールなどの電解重合性物質に混合し、これを電解重合させることにより、複合重合膜としてくし形作用電極上に析出させる方法も挙げることができる。

10 以下、その具体的な実施例を列挙する。なお、本発明は、以下に示した実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例1:

1  $\mu\text{m}$  の酸化膜付シリコンウェハ（大阪チタニウム社製）上に、フォトレジスト（シップレー社製 AZ1400-27）を 1  $\mu\text{m}$  の厚みに塗布した。このレジスト塗布シリコンウェハをオープン中に入れ、80°C、30分の条件でベークした。その後、クロムマスクを用いて、マスクアライナ（キヤノン製PLF-501）により20秒間密着露光した。露光したシリコンウェハをレジスト現像液（シップレー社製、AZデベロパー）の中で、20°C、120秒間現像を行い、水洗、乾燥してマスクパターンをレジストに転写した。

このレジストパターン付き基板をスパッタ装置（アネルバ製：SPF-332H）内の所定位置に取り付け、クロム、および白金を順次スパッタデポを行った。圧力  $10^{-2}\text{ Torr}$ 、アルゴン雰囲気で、クロム：10秒、白金：1分間スパッタを行い、全体で 100nm の膜厚とした。その後、基板をメチルエチルケトン中に浸漬して超音波処理を行い、電極形成部分以外のレジストを剥離して電極パターンを得た。その後、その基板の参照電極部分のみに電流密度 1mA、10秒間通電して、銀メッキを行い、参照電極上へ銀を析出させた。

40 メッキ後、スピンドルオングラス（東京応化製 OCD Type -7）を用い、その基板上にスピンドルコート法により塗布した後、450°Cで熱硬化し、再び、レジストを基板上へ塗布し、80°C、30分ベーキングを行った後、マスクを用いて露光、現像し、くし形作用電極部分、参照電極先端部分、対向電極部分を残して、レジストで覆った。次に、そのレジストをマスクにして、スピンドルオングラスを CF<sub>4</sub> ガスによりエッチングし（アネルバ製：DEM-451を使用）、くし形作用電極部分、参照電極先端部分、対向電極部分を露出させた。

次に、くし形作用電極の一方のみにリード線を接続し、グルコースオキシターゼとピロールの水溶液に浸漬し、電解重合することにより、グルコースオキシターゼを包括したピロール重合膜をくし形作用電極上に析出させた。

第2図に、このようにして作製した電気化学測定用セルの模式図を示す。同図において、1-1 および 2-1

はくし形作用電極のリード部分、3は参照電極、4は対向電極、5は絶縁膜（スピノングラス膜）、6は酸化膜付きシリコン基板、7は電極パッドである。図中、8で示す部分が、かみ合った一対のくし形作用電極部分で、その部分拡大図を第1図に示す。本例においては、くし形作用電極1の電極部1-2にグルコースオキシターゼを包括したピロール重合膜9を析出させている。また、本例において、かみ合った一対のくし形作用電極のピッチ:5μm、ギャップ:2μm、くしの長さ:2mmとした。

グルコースを種々の濃度で溶解したリン酸緩衝液（0.1mol/l、pH6.8）をこのくし形作用電極部分8に滴下し、修飾されていないくし形作用電極2、参照電極3、対向電極4のパッド7をそれぞれポテンシオスタットにリード線を介して接続した。次に、くし形作用電極2に0.6Vの電位を印加したところ、対向して存在する修飾されたくし形作用電極1のグルコースオキシターゼの作用により生成した過酸化水素の酸化電位が観測された。電流は、電圧印加後1秒以内に安定し、電流量は、グルコース1mmol/lあたり10mAであった。一方、酵素で修飾されたくし形作用電極1を用いてこれに電位を印加したところ、電流量はグルコース1mmol/l当たり500nAであった。以上示したように、酵素で修飾されたくし形電極1にかみ合って配置された、修飾されていないくし形電極2の方に電位を印加して用いることにより感度が向上した。

また、サンプル溶液1ml以下で充分に行なうことができ、フラクトースなどの不純物を多量に含むグルコース溶液においても、不純物に影響されることなく、グルコースを選択的に検出できた。

#### 実施例2:

1μmの酸化膜付きシリコンウェハ（大阪チタニウム社製）上にフォトレジスト（シップレー社製 AZ1400-27）を1μmの厚みに塗布した。このレジスト塗布シリコンウェハをオープン中に入れ、80°C、30分の条件でベークした。その後、クロムマスクを用いて、マスクアライナ（キヤノン製）により20秒間密着露光した。露光したシリコンウェハはレジスト現像液（シップレー社製、AZデベロパー）の中で、20°C、120秒間現像を行い、水洗、乾燥してマスクパターンをレジストに転写した。

このレジストパターン付き基板を真空蒸着装置（日本電子製）内の所定位置に取り付け、抵抗線加熱蒸着法により、クロムおよび金を順次蒸着させた。クロムは5秒間、金は3分間、圧力 $10^{-6}$ Torr下で蒸着し、全体で100～200nmの膜厚になるように蒸着を行った。その後、基板をメチルエチルケトン中に浸漬して超音波処理を行い、電極形成部分以外のレジストを剥離して電極パターンを得た。かみ合ったくし形作用電極の長さ:2mm、ピッチ:8μm、ギャップ:5μmとした。その後、参照電極分のみに実施例1と同一条件で、銀メッキを行い、参照電

極上へ銀を析出させた。

メッキ後、スピノングラス（東京応化製 OCD Type -7）を用い、その基板上にスピノンコート法により塗布した後、450°Cで熱硬化し、再び、レジストを基板上へ塗布し、80°C、30分ペーベキングを行った後、マスクを用いて露光、現像し、くし形作用電極部分、参照電極先端部分、対向電極部分を残して、レジストで覆った。次に、そのレジストをマスクにして、スピノングラスをCF<sub>4</sub>ガスによりエッティングし（アネルバ製:DEM-451を使用）、くし形作用電極部分、参照電極先端部分、対向電極部分を露出させた。

次に、酵素で修飾されていないくし形作用電極に0.6ボルトの電位を印加したところ、グルコースの濃度に応じて電流が観測された。電流量は、グルコース1mmol/l当たり12mAであった。一方、酵素で修飾された電極に電位を印加して用いた場合、電流量は、グルコース1mmol/l当たり600nAであった。以上示したように、酵素で修飾されたくし形電極にかみ合って配置された、修飾されていないくし形電極の方に電位を印加して用いることにより感度が向上した。

#### 実施例3:

厚み0.5mmの石英基板上に、電子線レジスト（Φ-MA C、ダイキン工業社製）を0.5μmの厚みに塗布した。このレジスト塗布石英基板をオープン中に入れ、180°C、60分の条件でペークした。その後、電子線露光装置（日本電子:JSM-840）に入れ、電子線の加速電圧:5kV、露光量:5μC/cm<sup>2</sup>の条件で、かみ合ったくし形部分のみを露光した。電子線露光後、専用現像液により現像、洗浄したレジストパターン付き基板は、実施例1と同様な方法で順次クロム、白金のスパッタを行った後、レジストを剥離除去した。この基板にフォトレジスト（シップレー社製

AZ1400-27）を1μmの厚みに塗布し、80°C、30分、ベーク後、フォトマスクを位置合わせを行ってレジスト付き基板に密着させ、リード、参照電極、対向電極およびパッドのパターンを実施例2と同一条件で露光後、現像、クリーニング、クロム、白金のスパッタデポジション、レジストの剥離を行い、電極セルパターンを形成した。作製したかみ合ったくし形作用電極サイズは、ピッチ:3.5μm、ギャップ:0.5μm、くしの長さ:1mmとした。

電極セルパターンを形成した基板は、実施例1と同様な方法で参照電極上への銀メッキ、4本の電極、パッド部分以外へのスピノングラス絶縁膜作製を行って、微小電気化学測定用電極セルを得た。次に、くし形作用電極の一方のみにリード線を接続し、グルコースオキシターゼとピロールの水溶液に浸漬し、電解重合することにより、グルコースオキシターゼを包括したピロール重合膜をくし形作用電極上に析出させた。

次に、このくし形作用電極をリン酸緩衝液（0.1mmol/l、pH6.8）をキャリアとするフローセルに組み込み、濃

度 $10\text{mmol/l}$ のグルコース試料 $1\text{ml}$ を流速 $0.8\text{ml/min}$ のもとで注入し、出力電流を記録した。その結果、くし形作用電極は直ちに応答し、 $100\text{msec}$ でピークに達し、 $500\text{msec}$ で元のベースラインに戻った。

## 実施例4:

実施例1と同様の方法でくし形作用電極を作製した後、一方のくし形作用電極をリード線を介してポテンシオスタット装置に接続した。コバルトテトラ(アミノフェニル)ポリフィリンおよびテトラエチルアンモニウムバーコロレートがそれぞれ $1\text{mmol/l}$ 、 $0.1\text{mol/l}$ の濃度で溶解したアセトニトリル溶液に、このくし形作用電極を浸漬し、電位 $1.1\text{V}$ で1分間電解重合した。

次に、上述の方法で得られたくし形作用電極の一方がコバルトテトラ(アミノフェニル)ポルフィリンで修飾されたセルを $50\text{mmol/l}$ の硫酸水溶液に浸漬し、酸素ガスを吹き込んだ。修飾された電極の電位を $-0.2\text{V}$ 、もう一方の電極の電位を $0.6\text{V}$ に設定したところ、修飾された電極では還元されたポルフィリンの触媒作用による酸素の還元、もう一方の電極では還元された酸素の生成物である過酸化水素の酸化による電流が観測された。修飾された電極の電流のもう一方の電極の電流に対する割合(捕捉率)は、 $60\%$ であった。さらに、修飾された電極の電位を $0.2\text{V}$ にしたところ、どちらの電極も電流が流れなくなった。

また、ポルフィリンで修飾していないセルを用いた場合、酸素の還元のためには、電極電位を $-0.7\text{V}$ まで下げなくてはならなかった。

## 実施例5～8:

実施例1と同様な方法により、くし形長:2mm、ピッチ: $4\mu\text{m}$ 、ギャップ: $1\mu\text{m}$ (実施例5)、ピッチ: $6\mu\text{m}$ 、ギャップ: $3\mu\text{m}$ (実施例6)、ピッチ: $7\mu\text{m}$ 、ギャップ: $4\mu\text{m}$ (実施例7)の、実施例3と同様な方法でくし形長:1mm、ピッチ: $1.5\mu\text{m}$ 、ギャップ: $0.5\mu\text{m}$ (実施例8)のかみ合った一対の微小くし形作用電極を含む微小電気化学測定用電極セルを作製した。これらの電極と実施例2,3で作製したビロールで修飾する前の電極に、実施例4の方法でポルフィリン膜を付けた。

これらの電極セルを用いて実施例4と同様な方法で測定した過酸化水素の捕捉率と微小くし形作用電極サイズの関係を、実施例2～4の電極を用いて測定した結果と合わせて下記表に示す。

いずれのセルも、修飾した電極の電位を変化させることにより過酸化水素の発生をコントロール

実施例	電極ピッチ ( $\mu\text{m}$ )	ギャップ ( $\mu\text{m}$ )	捕捉率 (%)	電極材料
8	1.5	0.5	80	白金／クロム
3	3.5	0.5	73	白金／クロム

実施例	電極ピッチ ( $\mu\text{m}$ )	ギャップ ( $\mu\text{m}$ )	捕捉率 (%)	電極材料
5	4.0	1.0	69	白金／クロム
4	5.0	2.0	60	白金／クロム
6	6.0	3.0	51	白金／クロム
7	7.0	4.0	43	白金／クロム
2	8.0	5.0	40	金／クロム

表：くし形修飾電極のピッチ(ギャップ)と捕捉率との関係( $50\text{mmol/l}$ の硫酸水溶液に酸素を吹き込んで測定)

することができた。

以上その具体的な実施例を列挙したように、本実施例による電気化学測定用微小セルによれば、リソラフィ技術を用いて作製するため、任意のサイズ、形状、電極間距離の、一对のくし形作用電極、参照電極、対向電極を持つ測定セルを安価で多量に得ることができる。

また、従来の修飾電極のように、目的物質検出のための電極が被覆されていないため、高感度で、応答速度が速い。

さらに、電極を修飾する材料を選ぶことにより、特定の物質のみに応答するようにしたり、応答電位を変化させ、妨害物質の応答電位と異なる電位で検出するようになる。しかも、修飾電極の電位を変化させることにより、電気化学反応をスイッチングすることができる。

加えて、微量の試料、固体や高粘度溶液中、微小領域の測定に利用することができ、電気化学測定やセンサ素子として極めて顕著な効果をもつ。

## 【発明の効果】

以上説明したように本発明によるくし形修飾微小電極セルおよびその製造方法によると、かみ合った一対のくし形作用電極、参照電極、対向電極を同一基板上に形成し、くし形作用電極のどちらか一方を触媒作用のある酸化還元性物質で修飾するようにしたので、また絶縁性の基板上に所定方法により電極部、リード部および接続パッド部を形成して、かみ合った一対のくし形作用電極、参照電極、対向電極を形成し、ついでこれら電極の電極部および接続パッド部のみを残してそのリード部を絶縁膜で覆い、且つ参照電極を酸化還元性物質で覆い、くし形作用電極のどちらか一方を触媒作用のある酸化還元性物質で修飾するようにしたので、外部電極を用いることなく、従来の修飾電極より優れた電気化学測定を行うことが可能となり、微量の試料、固体や高粘度溶液中、微小領域の測定に用いて好適となり、その利用価値は極めて高い。

## 【図面の簡単な説明】

第1図は第2図においてそのくし形作用電極部分の拡大図、第2図は本発明に係るくし形修飾微小電極セルの一

1 1

1 2

実施例を示す模式図である。

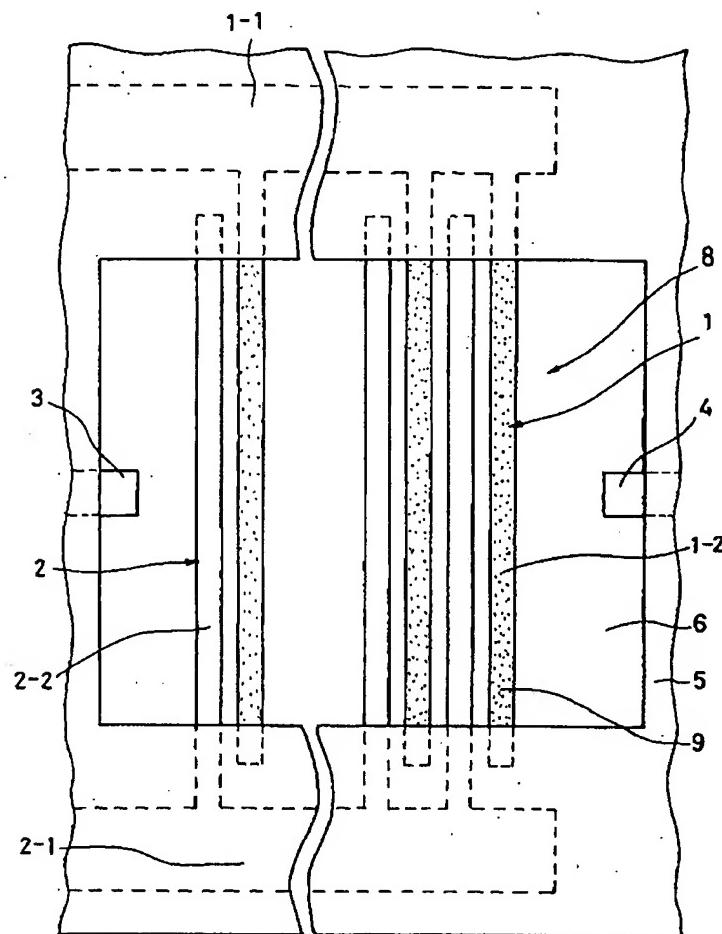
1,2……くし形作用電極、1-1,2-1……リード部、1

-2,2-2……くし形作用電極部、3……参照電極、4

……対向電極、5……絶縁膜、6……酸化膜付きシリコ

ン基板、7……電極パッド、8……くし形作用電極部  
分、9……グルコースオキシターゼを包括したピロール  
重合膜。

【第1図】



【第2図】

